

④ 日本国特許庁 (JP) ⑤ 特許出願公開
⑥ 公開特許公報 (A) 平1-92338

⑦ Int.Cl. ¹	識別記号	厅内整理番号	⑧公開 平成1年(1989)4月11日
C 22 C 27/02	102	6735-4K	
C 22 B 34/12	102	7619-4K	
		7619-4K	
C 22 C 34/24		C-7518-4K	
C 22 C 1/00		B-6735-4K	審査請求 未請求 発明の数 2 (全3頁)
14/00			

⑨発明の名称 高純度ニオブチタン合金スポンジ及びその製法

⑩特 願 昭62-245916

⑪出 願 昭62(1987)10月1日

⑫発明者 原田 稔 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内

⑬発明者 吉住 庄一 新潟県中頃城郡中郷村大字藤沢950 日本曹達株式会社二本木工場内

⑭発明者 渋谷 秀一 新潟県中頃城郡中郷村大字藤沢950 日本曹達株式会社二本木工場内

⑮出願人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

⑯代理人 弁理士 横山 吉美

明細書

本発明は高純度のニオブチタン合金スポンジに関するものである。

【技術の説明】

超電導材料は、液化ガス共晶炉断続炉、高エネルギー粒子加速器、磁気浮上列車に使用され更に多くの用途が期待されている。金属系の超電導材料としては、主としてニオブチタン(Nb-Ti)合金が用いられており、この合金の組成は、ニオブ含有量が30~60重量%のものである。

このNb-Ti合金は、粉末又はスポンジ或は板状又は棒状のチタンとニオブの粉末の材料を用意し、これら材料を丸く混合するか、又は適当な形に組み合わせて焼結電極を作り、これを真空又は不活性雰囲気下でアーケル溶解を行ないNb-Ti合金インゴットとすることにより製造される。

これらのインゴットは、目的に応じて加工される。例えば、圧延加工してピレットを作り、鋼管に入れて更に圧延して伸縮加工して超電導線材とする。一般に、Nb-Ti合金の超電導線材を製造するためには、特に材料中の酸素などのガス不純物

1. 発明の名称

高純度ニオブチタン合金スポンジ及びその製法

2. 特許請求の範囲

(1) ニオブが20~70重量%、残留チタン及び不可避不純物からなる高純度ニオブチタン合金スポンジ。

(2) 超電導材料用である特許請求の範囲第1項記載の合金スポンジ。

(3) ニオブが20~70重量%、残留チタンとなる量比の五塗化ニオブと四塗化チタンとを、ナトリウムにて還元することを特徴とするニオブを20~70重量%、残留チタン及び不可避不純物からなる高純度ニオブチタン合金スポンジの製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

特開平1-92338(2)

や、該などの組合立構不純物の含有量が少ないとが要求されると共に、チタンとニオブの合金組成は同一であることが必要である。

このためNb-Ti合金材料を作るために、使用するチタンとニオブの材には先々高純度精製されたものを使用する必要があり、特にニオブについては、一層に材料中の酸素などの不純物を除去するために、通常ビーミル溶解を用いた精製処理が行なわれている。

また、Nb-Ti合金の表面処理を行うアーク溶解工程においては、チタンとニオブの合金成分の均一化をはかるため、例えば特公昭35-6089号公報ではニオブ板とチタン板を交互に張り合わせたものや、特開昭61-253353号ではチタン中空体内にニオブ中空体を内張した複合構造を使用するなど複雑な形状の製作方法について色々な改良や提案がなされている。

また、チタンと他の合金の合金スポンジの製造法は、特公昭49-13071号公報に記載されているが、チタン以外の合金成分が10%以上含むる合金

化ニオブ(NbC_x:分子量約70)中のニオブの重量(160g, 1g分子あたり約2.29g)及び四塩化チタン(TiCl₄:分子量190)中のチタンの重量(7.64g, 1g分子あたり約4.79g)から容易に計算できる。又、ナトリウムの使用量は、化学量論量ないし0.5倍過剰であり、五塩化ニオブ1モルあたり5モル、四塩化チタン1モルあたり4モルの量である。例えば、ニオブ20%チタン80%の合金スポンジを1kg製造するとなれば、五塩化ニオブ58.2g、四塩化チタン3.168g及びナトリウム1.783gであり、ニオブ70%チタン30%の場合に、五塩化ニオブ2.035g四塩化チタン1.198g及びナトリウム1.442gである。

反応を実験するに当っては、還元反応容器に所定量のナトリウムを仕込み、600~850℃の高温度にて保持して、ニオブが20~70質量%、残部チタンとなる量比の所定量の五塩化ニオブと四塩化チタンを導入する。所定量のナトリウムは、その全量を反応容器に導入するか、また、五

スポンジは示唆されていない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、ニオブ及びチタンの各々の金属を絶ることなく、均一なNb-Ti合金を製造するものであり、高純度のNb-Ti合金スポンジを提供するものである。

(問題を解決するための手段)

本発明は、ニオブが20~70質量%、残部チタン及び不可溶不純物からなる高純度ニオブチタン合金スポンジであり、該スポンジは、結晶性日本鋼管材として有用であり、また、ニオブを20~70質量%、残部チタンとなる量比の五塩化ニオブと四塩化チタンをナトリウムにて還元することを特徴とするニオブが20~70質量%、残部チタン及び不可溶不純物からなる高純度ニオブチタン合金スポンジの製造法である。

本発明に於いては、ニオブが20~70質量%、残部チタンとなる量比の五塩化ニオブと四塩化チタンをナトリウムと反応させる。

五塩化ニオブと四塩化チタンの使用量は、五塩

化ニオブと四塩化チタンと同時に若しくは交換に入れるとしても良い。また、予め反応容器でニオブとチタンの低次塩化物を作り、これに所定量のナトリウムを追加して還元することもできる。この場合、反応温度は五塩化ニオブと四塩化チタンの導入が完了するまで150~850℃に保持されるが通常は600~850℃が好ましい。供給する四塩化チタンと五塩化ニオブの仕込割合は、四塩化チタンに成膜計を用い、また五塩化ニオブにフィルター等によって調節される。

反応生成物は更にこれを900℃以上に加热して、反応を完結させた後、これを冷却して取出す。

取出した反応生成物は洗浄し酸性水溶液にて洗浄した後、真空中乾燥することにより組成が均一な高純度のNb-Ti合金スポンジが得られる。

このようにして得られたNb-Ti合金スポンジは、そのままこれをプレス成形してグリットを作り、これを真空または不活性ガス雰囲気中でアーチ溶解することにより、容器に均一なNb-Ti合金インゴットが得られるのである。

特開平1-92338(3)

本発明の不可避不純物としては、腐料及びに製造工程から、錫素、窒素、ナトリウム、珪素、鉄、ニッケル、マンガンなどの不純物が混入する。この内、問題になる不純物は酸素、ナトリウム、窒素、鉄であるが、これらの不純物は何れも粗電解材料として使用可能な許容限度以下に制御することができます。特にナトリウム還元によって混入するナトリウムと塩素はその電気圧縮性の關係から真空または不活性雰囲気下でのアーク溶解することにより除去される。反応容器からマンガン、ニッケル、クロムなどが、混入するが、起量として100ppm以下である。

また、酸素と共に、酸素1,000ppm以下、鉄200ppm以下であることが望ましいが、供給する四塩化チタンと五塩化ニオブの量比によって影響される。即ち供給する五塩化ニオブがニオブとして70重量%以上となる量を加えると、五塩化ニオブ及びその他の化合物による反応容器材質に対する腐蝕性が増大して、純度有量の少ないNb-Ti合金スポンジを得られない。

したがってナトリウム9.32kgを仕込み、電気炉にて650℃で加熱した。

次に反応温度を650~850℃に維持しながら、五塩化ニオブ9.394kgと四塩化チタン11.051kgを同時に溶下して6.0時間で、1次反応を行なった。

更に850℃で3時間加熱する2次反応を行って反応を完結させた。

反応生成物を冷却し、取出した後粉碎し、1kgを粉砕でリーチし、水洗后真空乾燥を行なった。

得られたNb-Ti合金スポンジの収率は9.8%であり、製品の酸素含有量は400ppm、鉄含有量は50ppm、Ti4.6.3%を含有するNb-Ti合金スポンジが得られた。またX線回折の結果、Nb-Tiの合金を形成していることが確認された。

(発明の効果)

本発明によれば、高純度のニオブを使用することなく、酸素が1,000ppm以下鉄が200ppm以下の高純度のNb-Ti合金を簡単に製造することが出来、得られた新規な合金スポンジは粗電解材

また、五塩化ニオブがニオブとして20重量%以下の量を加えた場合には反応領域において、ニオブとチタンの低次塩化物と副生食塩との共融浴の形成が阻害されて好ましくない。

即ち五塩化ニオブがニオブとして20重量%以上の量を加えることにより反応領域において、ニオブとチタンの共融低次塩化物が形成され、反応が順調に進行し、Nb-Ti合金の結晶生成が進行して合金組成が均質となり、Nb-Ti合金スポンジを水洗するリーチング工程において、酸不溶性され難い大きく成長したNb-Ti合金の結晶を得ることができます。

以上、要するに、ニオブとして20~70重量%、粗鈦チタンとなる量比の五塩化ニオブと四塩化チタンをナトリウムによって同時に還元することにより、1,000ppm以下の酸素及び200ppm以下の鉄を含むる高純度のNb-Ti合金スポンジを製造することが可能である。

実施例

鉄型の還元反応容器にアルゴン雰囲気下で切削

用として簡便に用いることができ、例えばそのまま、真空又は不活性雰囲気下でアーク溶解を行うことにより任意に加工できる。

出願人 (30) 日本電通株式会社

代理人 (7125) 保山吉男